

(4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063527

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
B29B 9/06  
C08J 3/24

(21)Application number : 10-228211

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1998

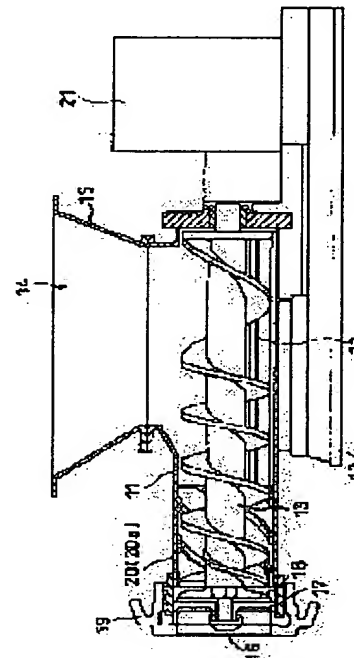
(72)Inventor : DAIROKU YORIMICHI  
FUJITA YASUHIRO  
MIYAKE KOJI  
HATSUDA TAKUMI

## (54) METHOD FOR MAKING WATER-CONTAINING GEL-LIKE CROSSLINKED POLYMER GRANULES

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for making a water-containing gel-like crosslinked polymer granules, capable of carrying out uniform pulverization without applying mechanical outer force to the water-containing gel-like crosslinked polymer in pulverizing treatment of the water-containing gel-like crosslinked polymer using a screw type extruder.

**SOLUTION:** The water-containing gel-like crosslinked polymer is pulverized by using a screw type extruder in which a turning back-preventing member 20 for preventing the water-containing gel-like crosslinked polymer from turning back onto the side of supply port 14 is provided in the vicinity of extruding port 16. A belt-like projection 20a spirally formed in the inner surface of a casing 11 is preferable as the turning back-preventing member 20. Thereby, the water-containing gel-like crosslinked polymer can efficiently and favorably be pulverized without hindering the rotating of a screw 13.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3415036

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision]



of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63527

(P2000-63527A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 J 3/12

C 0 8 J 3/12

A 4 F 0 7 0

B 2 9 B 9/06

B 2 9 B 9/06

4 F 2 0 1

C 0 8 J 3/24

C 0 8 J 3/24

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-228211

(22) 出願日 平成10年8月12日 (1998. 8. 12)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 大六 頼道

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 藤田 康弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

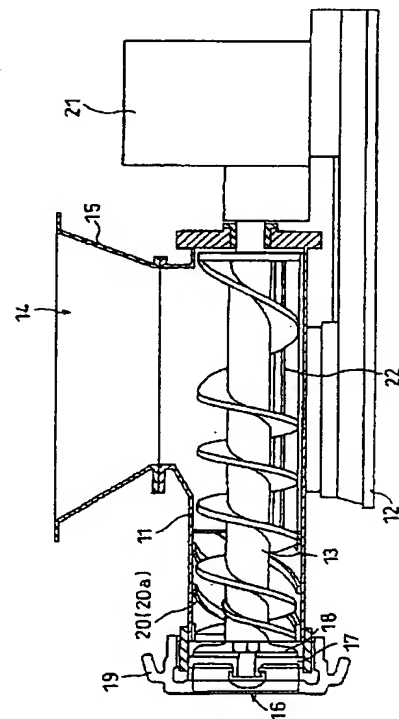
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法

(57) 【要約】

【課題】 スクリュー式押出機を用いた含水ゲル状架橋重合体の粉碎処理において、含水ゲル状架橋重合体に対してほとんど機械的外力を加えることなく、均一な粉碎を行うことができる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法を提供する。

【解決手段】 含水ゲル状架橋重合体が供給口14側へ逆戻りすることを防止する逆戻り防止部材20を、少なくとも押出口16近傍に備えているスクリュー式押出機を用いて、含水ゲル状架橋重合体を粉碎する。上記逆戻り防止部材20は、ケーシング11内面にラセン状に形成されている帯状突起20aであることが好ましい。これによって、スクリュー13の回転を妨げることなく効率的かつ良好に含水ゲル状架橋重合体を粉碎することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水ゲル状架橋重合体をスクリュウ式押出機の供給口から供給し、多孔板を備える押出口から押し出して粉碎処理を行う含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法において、

上記スクリュウ式押出機として、含水ゲル状架橋重合体が供給口側へ逆戻りすることを防止する逆戻り防止部材を少なくとも押出口近傍に備えているものを用いることを特徴とする含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法。

【請求項2】 上記逆戻り防止部材は、スクリュウ式押出機のケーシング内において、ラセン状または同心円状に形成されている帯状突起であることを特徴とする請求項1記載の含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法。

【請求項3】 含水ゲル状架橋重合体をスクリュウ式押出機の供給口から供給し、多孔板を備える押出口から押し出して粉碎処理を行う含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法において、

上記粉碎処理に際して、上記スクリュウ式押出機のケーシング内に含水ゲル状架橋重合体を完全に充填して粉碎処理を行った場合の単位時間当たりの処理量をAとし、このときと同一の回転数でスクリュウが回転する状態で供給される含水ゲル状架橋重合体の供給量をBとした場合、次式、

$$C = (B/A) \times 100$$

で定義される充填率Cを30%～100%の範囲内とすることを特徴とする含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法。

【請求項4】 上記粉碎処理に際して、上記スクリュウ式押出機に供給された含水ゲル状架橋重合体の供給量の変化に応じて、上記充填率Cが30%～100%の範囲内になるように、スクリュウの回転数を変化させることを特徴とする請求項3記載の含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性樹脂の材料として好適に用いられる含水ゲル状架橋重合体を粉碎するといった、含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 水溶性エチレン性不飽和単量体を、微量の架橋剤の存在下で水溶液重合することにより、親水性かつ吸水性を有する架橋された重合体として、含水ゲル状架橋重合体を得られることはよく知られている。

【0003】 上記含水ゲル状架橋重合体（以下、単に含水ゲルとする）は半固体状で弾性に富むゲル状物であり、そのまま使用されることはほとんどなく、多くの場合、乾燥効率を高めるために、一端、粉碎などにより細粒化された後に乾燥され、さらに、適宜粉碎される。その後、乾燥粉末状態となった上記含水ゲルは、親水性か

つ吸水性を有する樹脂、すなわち、吸水性樹脂としてさまざまな用途に使用される。

【0004】 従来より、上記含水ゲルの細粒化方法としては、たとえば、重合後の含水ゲルを、ミートチョッパーなどのスクリュウ式押出機で粉碎する方法などが用いられている。

【0005】 上記スクリュウ式押出機を用いて含水ゲルを粉碎する技術としては、特開平5-70597号公報に開示されている吸水性樹脂の製造方法が挙げられる。この方法では、含水ゲルを、45℃～90℃の温度で加温し、孔径6.5mm～18mmの孔を有する多孔板を備えるスクリュウ式押出機から押し出し、その後、押し出された含水ゲルをロールミルになどで粉碎して細粒化している。

【0006】 上記方法では、平均ゲル粒径が0.5mm～3mmの範囲内で、粒度分布の狭い粒子状の含水ゲルが得られる。それゆえ、乾燥効率が大幅に改善され、残存単量体の著しく少ない吸水性樹脂を高い生産性で得ることができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、上記含水ゲルが細粒化される際には、機械的外力ができる限り作用しないことが好ましい。これは、機械的外力によって、含水ゲルにおける架橋重合鎖が切断されて、最終的に得られる吸水性樹脂の水可溶性成分量が増大するおそれがあるためである。

【0008】 ところが、上記特開平5-70597号公報の方法では、含水ゲルの細粒化（粉碎処理）に際して行われるスクリュウ式押出機からの押し出し時に、含水ゲルがケーシング内で非常に滞留し易くなる。そのため、スクリュウの回転に伴って含水ゲルに機械的外力が過剰に作用することになり、含水ゲルが練られてしまうという問題点を招来している。

【0009】 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、スクリュウ式押出機を用いた含水ゲル状架橋重合体の粉碎処理において、含水ゲル状架橋重合体に対してほとんど機械的外力を加えることなく、均一な粉碎を行うことができる細粒化方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、スクリュウ式押出機における押出口近傍において、該押出機のケーシング内に含水ゲル状架橋重合体の逆戻りを防止する構成を設けることによって、ほとんど機械的外力を加えることなく含水ゲル状架橋重合体を良好に押し出して粉碎し得ることを見出した。

【0011】 また、本発明者らは、スクリュウ式押出機のケーシング内にできる限り多くの含水ゲル状架橋重合体を充填して粉碎処理を行うことによっても、ほとんど

機械的外力を加えることなく含水ゲル状架橋重合体を良好に押し出して粉碎し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】すなわち、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法は、上記の問題点を解決するために、含水ゲル状架橋重合体（以下、適宜含水ゲルと省略する）をスクリュウ式押出機の供給口から供給し、多孔板を備える押出口から押し出して粉碎処理を行う含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法において、上記スクリュウ式押出機として、含水ゲル状架橋重合体が供給口側へ逆戻りすることを防止する逆戻り防止部材を少なくとも押出口近傍に備えているものを用いることを特徴としている。

【0013】上記方法では、用いられるスクリュウ式押出機が逆戻り防止部材を備えているため、含水ゲルが供給口側へ逆戻りせず、円滑に押出口から押し出される。それゆえ、スクリュウ式押出機のケーシング内で含水ゲルが滞留することがなくなり、含水ゲルに対して機械的外力が加えられて練られることが回避される。その結果、含水ゲルの物性を低下させることなく容易に細粒化することができる。

【0014】しかも、上記スクリュウ式押出機内で含水ゲルが滞留しないということは、投入された含水ゲルが迅速に押出口から押し出されることである。そのため、含水ゲルの細粒化効率を向上させることもできることになる。すなわち、含水ゲルの細粒化の処理量を大幅に向上させることができる。

【0015】上記逆戻り防止部材は、スクリュウ式押出機のケーシング内において、ラセン状または同心円状に形成されている帯状突起であることが好ましい。

【0016】逆戻り防止部材が上記構成となっていれば、ケーシング内でスクリュウの回転を妨げることなく、含水ゲルの逆戻りを効果的に防止することができる。また、スクリュウ式押出機の構成の複雑化も回避することが可能となる。

【0017】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、スクリュウ式押出機を用いた粉碎処理に際して、上記スクリュウ式押出機のケーシング内に含水ゲル状架橋重合体を完全に充填して粉碎処理を行った場合の単位時間当たりの処理量をAとし、このときと同一の回転数でスクリュウが回転する状態で供給される含水ゲル状架橋重合体の供給量をBとした場合、次式、 $C = (B/A) \times 100$

で定義される充填率Cを30%～100%の範囲内とすることが好ましい。

【0018】上記方法によれば、スクリュウ式押出機内で回転するスクリュウの回転に余計な力が加えられることが回避される。そのため、粉碎処理に際して、含水ゲルに機械的外力が加えられて練られることがなく、含水ゲルの物性を低下させないで、より良好に細粒化するこ

とができる。

【0019】また、上記粉碎処理に際しては、上記スクリュウ式押出機に供給された含水ゲル状架橋重合体の供給量に応じて、上記充填率Cが30%～100%の範囲内になるように、スクリュウの回転数を変化させることが好ましい。

【0020】上記方法によれば、スクリュウ式押出機のケーシング内に存在する含水ゲルの量に対応するようにスクリュウが回転することになる。その結果、過剰な回転数により含水ゲルに余計な機械的外力が加えられることがなく、含水ゲルが練られることをより確実に回避することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法を、図1ないし図5に基づいて以下に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明において細粒化される含水ゲル状架橋重合体は、たとえば、吸水性樹脂として好適に用いられるものであって、エチレン性不飽和単量体を、架橋構造を形成するように水溶液重合することによって得られるものである。

【0022】上記含水ゲル状架橋重合体の原料として用いられるエチレン性不飽和単量体は、水溶性を有する単量体であり、具体的には、たとえば、(メタ)アクリル酸、β-アクリロイルオキシプロピオン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸などの酸基含有単量体、およびこれらのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類およびこれら四級化物（たとえば、アルキルハイドライドとの反応物、ジアルキル硫酸との反応物など）；N-アルキルビニルピリジニウムハライド；2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアアルキル(メタ)アクリレート；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ビ

ニルビリジン、N-ビニルビリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン；N-ビニルアセトアミド；などが挙げられる。これらエチレン性不飽和単量体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合してもよい。

【0023】上記例示のエチレン性不飽和単量体のうち、アクリル酸塩系単量体を主成分として含む単量体を用いると、得られる含水ゲル状架橋重合体の吸水特性や安全性がより一層向上するので好ましい。ここで、アクリル酸塩系単量体とは、アクリル酸、および／またはアクリル酸の水溶性塩類を示す。

【0024】また、アクリル酸の水溶性塩類とは、中和率が30モル%～100モル%の範囲内、好ましくは50モル%～99モル%の範囲内であるアクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアモニウム塩、アミン塩、アルキルアミン塩を示す。上記例示の水溶性塩類のうち、ナトリウム塩およびカリウム塩がさらに好ましい。

【0025】これらアクリル酸塩系単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。なお、吸水性樹脂の平均分子量（重合度）は、特に限定されるものではない。

【0026】上記エチレン性不飽和単量体を主成分として含む単量体組成物を、架橋剤の存在下で重合させることによって上記の含水ゲル状架橋重合体を得ることができるが、上記単量体組成物には、得られる含水ゲル状架橋重合体の親水性を阻害しない程度に、上記エチレン性不飽和単量体と共重合可能な他の単量体（共重合性モノマー）を含んでいてもよい。

【0027】上記の共重合性モノマーとしては、具体的には、たとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの疏水性単量体；などが挙げられる。これら共重合性モノマーは、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0028】また、上記単量体成分を重合させる際に用いられる架橋剤としては、たとえば、分子内にビニル基を複数有する化合物；分子内にカルボキシル基やスルホン酸基と反応することのできる官能基を複数含有する化合物；などが挙げられる。これら架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0029】分子内にビニル基を複数含有する化合物としては、具体的には、たとえば、N, N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチ

レンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、N, N-ジアリルアクリルアミド、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ジアリルオキシ酢酸、N-メチル-N-ビニルアクリルアミド、ビス（N-ビニルカルボン酸アミド）、テトラアリロキシエタンなどが挙げられる。

【0030】分子内にカルボキシル基やスルホン酸基と反応することのできる官能基を複数有する化合物としては、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、（ポリ）グリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドールなどのエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンジイミンなどの多価アミン化合物、並びに、それら多価アミンとハロエポキシ化合物との縮合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリンなどの多価オキサゾリン化合物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤；1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、1, 3-ジオキサソラン-2-オンなどのアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリンなどのハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウムなどの水酸化物あるいは塩化物などが挙げられる。

【0031】上記の架橋剤の使用量としては、特に限定されるものではないが、上記単量体成分に対して、0.0001モル%～10モル%の範囲内であることが好ま

しく、0.001モル%～1モル%の範囲内であることがより好ましい。

【0032】本発明において、上記の単量体成分を重合する方法は、特に限定されるものではなく、バルク重合、沈澱重合、水溶液重合または逆相懸濁重合などの従来公知の種々の重合方法を採用することができる。そのなかでも、得られる吸水性樹脂の吸水特性を向上させるとともに、重合の制御の容易さから、上記の単量体成分を水溶液とした、水溶液重合が好ましい。

【0033】上記重合反応中は、単量体成分を攪拌することなく、静置して重合させるほうが好ましい。さらに、上記のエチレン性不飽和単量体を水溶液重合させる際には、連続式重合、または回分重合の何れかの方式を採用してもよく、また、常圧、減圧、加圧の何れの圧力下で実施してもよい。なお、重合反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスの気流下で行うことが好ましい。

【0034】上記重合反応における重合開始時には、たとえば、重合開始剤、あるいは放射線や電子線、紫外線、電磁線などの活性化エネルギー線などを用いることができる。上記重合開始剤としては、具体的には、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などの無機化合物； $\alpha$ -ブチルハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシドなどの有機過氧化物；2, 2'-アゾビス(N, N'-メチレンイソブチルアミジン)またはその塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)またはその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)またはその塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ化合物；などのラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0035】これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。また、重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、たとえば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、L-アスコルビン酸(塩)などの還元剤を併用して酸化還元(レドックス)重合を行ってもよい。

【0036】本発明において、上記単量体成分を重合して得られる含水ゲル状架橋重合体は、内部に気泡を含有していると、得られる吸水性樹脂の吸水特性を向上させることができるので特に好ましい。内部に気泡を含有する含水ゲル状架橋重合体は、上記単量体成分を、気泡を含有するように、架橋剤の存在下で重合させることによって容易に得ることができる。このような重合方法としては、アゾ系開始剤の存在下での重合方法；発泡剤として炭酸塩(特開平5-237378号公報、特開平7-185331号公報)を用いての重合方法；ペンタンやトリフルオロエタンなどの水に不溶な発泡剤をモノマー中に分散させての重合方法(米国特許第5328935号公報、米国特許第5338766号公報)；固体微粒

子状発泡剤を用いての重合方法(国際公開WO96/17884号公報)；界面活性剤の存在下に、不活性気体を分散させながら重合する方法；など、従来公知の種々の方法を採用することができる。

【0037】上記単量体成分を架橋剤の存在下で重合させる際には、溶媒として水を用いることが好ましい。つまり、上記単量体成分および架橋剤を水溶液とすることが好ましい。これは、得られる吸水性樹脂の吸水特性を向上させるとともに、発泡剤による発泡を効率的に行うためである。

【0038】上記水溶液(以下、単量体水溶液とする)中の単量体成分の濃度は、20重量%～60重量%の範囲内がより好ましい。単量体成分の濃度が20重量%未満の場合には、得られる吸水性樹脂の水溶性成分量が増加するおそれがあるとともに、発泡剤による発泡が不十分となり、吸水速度を向上させることができなくなるとおそれがある。一方、単量体成分の濃度が60重量%を越える場合には、反応温度並びに発泡剤による発泡を制御することが困難となるおそれがある。

【0039】また、単量体水溶液の溶媒として、水と、水に可溶な有機溶媒とを併用することもできる。該有機溶媒としては、具体的には、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0040】上記単量体水溶液に加えられる発泡剤は、該単量体水溶液に分散あるいは溶解するものを使用することができる。該発泡剤としては、具体的には、たとえば、 $n$ -ペンタン、2-メチルプロパン、2, 2-ジメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、置換されたベンゼン、クロロメタン、クロロフルオロメタン、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロメタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどの上記単量体水溶液に分散あるいは溶解する揮発性の有機化合物；重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩；ドライアイス；アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩などが挙げられる。上記発泡剤は、単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0041】単量体に対する発泡剤の使用量は、単量体および発泡剤の組み合わせなどに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。しかしながら、単量体100重量部に対して0.001重量部～10重量部の範囲内であることがより好ましい。発泡剤の使用量が上記の範囲から外れると、得られる吸水性樹脂の吸水特性が不十分となるおそれがある。

【0042】上記のようにして得られた含水ゲルの含水

率は、一般に10～90重量%の範囲であり、好ましくは20～80重量%の範囲である。含水率が10重量%未満では、含水ゲルの粉碎が困難となったり、気泡を含有する含水ゲルの場合、気泡が潰れてしまうことがある。また、含水率が90重量%よりも高くなると、粉碎後の乾燥に時間を要しすぎることになる。

【0043】上記含水ゲルは、所定の大きさに粉碎して得られる粒子状の含水ゲル（以下、細粒化含水ゲルとする）とした後に乾燥することによって吸水性樹脂とすることができるが、上記細粒化に際して、含水ゲルは均一かつ練られないように粉碎されなければならない。これは、得られる吸水性樹脂の物性が低下することになるためである。

【0044】具体的には、含水ゲルが均一に粉碎されない場合、細粒化含水ゲルの粒子の粒度分布が広がって、含水ゲルを均一に乾燥することができなくなり、未乾燥物の発生を招来する。この未乾燥物は非常に大きな粘着力を有しているため、乾燥後の粉碎工程で粉碎機内に付着して粉碎を妨げることになる。また、未乾燥物が最終製品である吸水性樹脂に混入すると該吸水性樹脂の物性を低下させることになる。

【0045】さらに、含水ゲルが粉碎過程で練られてしまうと、含水ゲルの架橋鎖が切断され、可溶成分量の増大を招来して最終製品である吸水性樹脂の物性を低下させる。また、含水ゲルが気泡を有しているような場合には、該気泡が粉碎過程で練り潰され、やはり吸水性樹脂の物性を低下させる。

【0046】そこで、上記含水ゲルは粒度分布がシャープになるように均一に粉碎されるとともに、粉碎時に含水ゲルが練られないようにする必要がある。このような含水ゲルの粉碎を行うために、本発明では、少なくとも押出口近傍に逆戻り防止部材を備えるスクリュウ式押出機を用いている。

【0047】本発明に用いられる上記スクリュウ式押出機は、少なくとも押出口近傍に逆戻り防止部材を備えており、円筒状のケーシング内に回転する1軸または多軸のスクリュウを有する構成であれば特に限定されるものではない。上記スクリュウ式押出機としては、たとえば、図1に示すように、ケーシング11、台12、スクリュウ13、供給口14、ホッパー15、押出口16、多孔板17、回転羽18、リング19、逆戻り防止部材20、モータ21、筋状突起22などを備えている構成のものを好適に用いることができる。

【0048】上記ケーシング11は円筒状となっており、その内部にケーシング11の長手方向に沿ってスクリュウ13が配置されている。円筒状のケーシング11における一方の端部には、含水ゲルを押し出して粉碎する押出口16が設けられており、もう一方の端部には、スクリュウ13を回転させるためのモータ21や駆動系などが設けられている。ケーシング11の下方には台1

2が設けられており、これによってスクリュウ式押出機を床に安定して配置させることができる。一方、ケーシング11の上方には、含水ゲルを供給するための供給口14が設けられており、好ましくは、含水ゲルを供給し易くするためのホッパー15が備えられている。

【0049】上記ケーシング11の形状や大きさは、スクリュウ13の形状に対応するような円筒状の内面を有していれば特に限定されるものではない。また、スクリュウ13の回転数は、スクリュウ式押出機の形状によって適宜異なるため特に限定されるものではないが、後述するように、含水ゲルの供給量に応じてスクリュウ13の回転数を変化させることが好ましい。

【0050】上記スクリュウ13の回転方向については特に限定されるものではない。本発明では、モータ21を接続されている側の端部から見て、スクリュウ13は右まわりに回転するようになっている。

【0051】上記押出口16には、図2(a)・(b)に示すような複数の孔17a…を有する多孔板17が配置されている。また、この多孔板17は、リング19によって押出口16に着脱可能に固定されている。これは、多孔板17の孔17aの径によって細粒化含水ゲルの粒子の大きさが決定されるため、含水ゲルの粒子の大きさを調節するためには孔17aの径が異なる多孔板17を適宜取り替える必要が生じるためである。

【0052】上記多孔板17の厚さは1mm～20mmの範囲内である。また、複数の孔17a…の径は、0.8mm～28mmの範囲内にあることが好ましく、5mm～24mmの範囲内にあることがより好ましい。孔17aの径が上記の範囲内にあれば、押し出しに際して含水ゲルに過剰に機械的外力が加えられることないため、含水ゲルを良好に細粒化することができる。

【0053】なお、従来では、含水ゲルをスクリュウ式押出機により押し出す際には、多孔板の孔の径が6.5mm～18mmの範囲内にあることが好ましいとされてきた。これは、逆戻り防止部材を備えていないスクリュウ式押出機では、孔の径が上記範囲から外れると、含水ゲルを良好に細粒化することができなくなるためである。

【0054】具体的には、従来では、上記範囲よりも孔の径が小さいと、多孔板から含水ゲルを押し出すために非常に大きな力が必要となり、含水ゲルがケーシング内で練られて物性が低下するとともに生産性が低下する。一方、孔の径が上記の範囲よりも大きいと、得られる含水ゲルの粒の大きさが均一でなくなり、吸水性樹脂の製造に際して細粒化後の乾燥が均一に行われなくなって、吸水性樹脂の物性を低下させることになる。

【0055】これに対して、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、多孔板17すなわち押出口16の近傍に逆戻り防止部材20が設けられているため、孔17aの径が小さい場合であっても含水ゲルが逆

戻りしない。それゆえ、含水ゲルの押し出しが円滑に行われ、生産性の低下を招来することがない。また、孔 17a の径が大きい場合であってもより均一かつ効率的な粉碎が可能となっている。

【0056】上記多孔板 17 の開口率は、25%以上であることが好ましく、30%~40%の範囲内であることがより好ましく、35%前後であることが特に好ましい。開口率が 25%未満であると、含水ゲルが押し出されにくくなり生産性が低下する。また、含水ゲルが押し出されにくくなることから、多孔板 17 への圧送部位で含水ゲルが過度に細かく破碎されてしまうことにもなるため好ましくない。なお、上記開口率とは、多孔板 17 の総面積に対する全ての孔 17a の合計面積の比率を指す。

【0057】上記押出口 16 には、モータ 21 に接続されていない側のスクリュウ 13 の端部が近接しているが、上記多孔板 17 と上記スクリュウ 13 の端部との間には、多孔板 17 の表面に実質的に接触して作動するように上記回転刃 18 が配置されている。上記回転刃 18 の構成としては特に限定されるものではないが、たとえば、図 3 に示すような十文字型の構成のものを好適に用いることができる。

【0058】上記回転刃 18 の回転方向については特に限定されるものではない。本発明では、回転刃 18 はスクリュウ 13 の回転方向と同一の方向に回転するようになっている。また、回転刃 18 の回転数も特に限定されるものではない。

【0059】本発明においては、含水ゲルはスクリュウ 13 により押出口 16 側に搬送され、押出口 16 に設けられている多孔板 17 より押し出されることにより粉碎されるが、上記回転刃 18 を用いることにより、細粒化含水ゲルの粒子の大きさをより小さく、かつ均一な粒度分布とすることが可能となる。

【0060】本発明に用いられる上記スクリュウ式押出機には、含水ゲルが供給口 14 側へ逆戻りすることを防止する逆戻り防止部材 20 が、少なくとも押出口 16 近傍に備えられている。

【0061】上記逆戻り防止部材 20 の構成は、少なくとも押出口 16 近傍で含水ゲルの逆戻りを抑制できる構成であれば特に限定されるものではなく、たとえば、ラセン状や同心円状の帯状突起、スクリュウ 13 の進行方向に平行な筋状突起、粒状、球状または角状の突起が挙げられる。

【0062】多孔板 17 を備えたスクリュウ式押出機で含水ゲルを粉碎する場合、含水ゲルは多孔板 17 が備える小さな孔 17a から押し出される。そのため、押出口 16 付近の圧力が高くなり、含水ゲルは供給口 14 方向に逆戻りしようとする。本発明は、上記各形状の突起を逆戻り防止部材 20 として設けることにより、含水ゲルの逆戻りを防止しながら含水ゲルを細粒化するもので

ある。

【0063】上記逆戻り防止部材 20 としては、上述した各形状の突起の中でも、図 1、図 4 および図 5 に示すように、ケーシング 11 内において、ラセン状に形成されている帯状突起 20a (図 1 および図 4 参照) または同心円状に形成されている帯状突起 20b (図 5 参照) であることが好ましい。

【0064】上記逆戻り防止部材 20 がこのような帯状突起 20a・20b であれば、ケーシング 11 内でスクリュウ 13 の回転を妨げることなく、含水ゲルの逆戻りを効果的に防止することができる。また、スクリュウ式押出機の構成の複雑化も回避することが可能となる。また、上記帯状突起 20a・20b は、スクリュウ 13 に形成されている回転ラセンと調和するように配置されているため、スクリュウ 13 の回転による含水ゲルの押し出し時に無駄な摩擦が生じることがなく、含水ゲルを円滑かつ効率良く押し出すことができる。

【0065】特に、吸水性樹脂に用いられる含水ゲルは非常に粘着性が高いものがあるが、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、スクリュウ式押出機に上記帯状突起 20a・20b が設けられているため、含水ゲルの押し出し時に該含水ゲルが練られてケーシング 11 内に付着するようなことがない。それゆえ、粉碎に伴っても含水ゲルの温度上昇を伴わず、また含水ゲルの物性を低下させないことに加え、含水ゲルの粉碎を効果的に行うことが可能となる。

【0066】上記帯状突起 20a・20b は、図 1 に示すように、少なくともケーシング 11 における押出口 16 近傍に設けられている必要がある(図 1 では帯状突起 20a を例に挙げている)が、ケーシング 11 の内面全体に設けられていてもよい。上記帯状突起 20a・20b が押出口 16 近傍に設けられていることで、押出口 16 近傍で含水ゲルの逆戻りが防止され得るが、ケーシング 11 内面全体に帯状突起 20a・20b が設けられていれば、ケーシング 11 内の全ての部位で含水ゲルの逆戻りが回避され、含水ゲルに機械的外力が加えられることを効果的に回避することができる。

【0067】上記帯状突起 20a・20b が設けられていないケーシング 11 内面には、たとえば図 1 に示すようなスクリュウ 13 の軸方向に平行な筋状突起 22 が設けられていてもよい。また、上記のような筋状突起 22 も設けない円滑な面であってもよい。上記筋状突起 22 としては、具体的には、従来の細粒化方法に用いられるスクリュウ式押出機のケーシング内面に形成されている構成を挙げることができる。さらに、この筋状突起 22 も、押出口 16 近傍に設けられた場合、逆戻り防止部材 20 として機能し得る。

【0068】上記帯状突起 20a・20b とスクリュウ 13 との隙間は、0.1mm~5mm の範囲内であることが好ましい。0.1mm 未満となると、帯状突起 20

a・20bがスクリュウ13の回転を妨げることになるため好ましくない。一方、5mmを超えると、帯状突起20a・20bが逆戻り防止部材20として機能しなくなるため好ましくない。

【0069】上述したスクリュウ式押出機により粉碎されて得られる細粒化含水ゲルは、粒度分布がシャープであり、かつ粉碎時に余計な機械的外力が加えられていない良質のものとなっている。ここで、上記細粒化含水ゲルの平均粒子径は、0.5mm～3mmの範囲内が好ましく、0.5mm～2mmの範囲内がより好ましく、含水ゲルが固いものである場合、1mm～2mmの範囲内が特に好ましい。

【0070】細粒化含水ゲルの粒子径は平均的に小さいほど後の乾燥工程を均一かつ良好とすることができるが、含水ゲルが固いものである場合、あまり細かく粉碎されず粗く粉碎されることが好ましい。これは、固い含水ゲルを細かく砕き過ぎると、後の乾燥工程などで目詰まりなどが生じ、均一に乾燥されにくくなって、未乾燥物の発生を招来するおそれがあるためである。なお、細粒化含水ゲルが大き過ぎても未乾燥物の発生を招来するので、細粒化含水ゲルの平均粒子径は上記1mm～2mmの範囲内であることが特に好ましい。

【0071】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、スクリュウ式押出機のケーシング11内に含水ゲルを所定量以上、できればほぼ一杯に充填して粉碎することが好ましい。このように粉碎することで、含水ゲルがケーシング11内で練られることを抑制することができるとともに、粉碎処理の生産性を向上させることができる。

【0072】ケーシング11内に充填される含水ゲルの所定量としては、本発明では、次のような充填率により規定している。上記スクリュウ式押出機のケーシング11内に含水ゲルを完全に充填して粉碎処理を行った場合の単位時間当たりの処理量をAとし、このときと同一の回転数でスクリュウ13が回転する状態で供給される含水ゲルの供給量をBとした場合、次式(1)で充填率Cを定義する。

【0073】 $C = (B/A) \times 100 \dots (1)$

本発明では、上記充填率Cを30%～100%の範囲内となるように設定して粉碎処理を行うことが好ましく、充填率Cを100%に近づけることが特に好ましい。充填率Cが30%未満であれば、ケーシング11内で、スクリュウ13の回転に伴い含水ゲルに余計な機械的外力が加わり、含水ゲルが練られてしまうことになる。

【0074】ここで、含水ゲルの生産量によっては、上記充填率Cが30%未満となる場合が生じ、含水ゲルに機械的外力が加わり易くなる。そこで、この問題点を回避するために、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、上記スクリュウ式押出機に供給された含水ゲルの供給量の変化に応じて、充填率Cが30%～

100%となるようにスクリュウ13の回転数を変化させている。

【0075】具体的には、たとえば、連続的に含水ゲルが供給されるような場合、その供給量が少ないと、上記充填率Cが30%以下となるような状態で含水ゲルが粉碎される状態が生じることになる。そこで、供給量の低下(すなわち充填率Cの低下)幅に応じてスクリュウ13の回転数を低下させる。

【0076】本発明の含水ゲルは架橋構造を有するので、スクリュウ13の回転数を低下させることで単位時間当たりの処理量Aを低下させることができる。その結果、供給量が低下した場合においても充填率Cを30%～100%の範囲内に保ちながら含水ゲルを細粒化することができる。本発明では、回転数と処理量Aとの関係をパラメータ化し、含水ゲルの供給量の変化に応じてスクリュウ13の回転数を変化させ、充填率Cを30%～100%の範囲内に保ちながら含水ゲルを細粒化することができる。

【0077】上記方法では、充填率Cが30%未満となるような状態であっても、含水ゲルに対してスクリュウ13の回転に伴う余計な機械的外力が加えられないようにすることができる。その結果、含水ゲルをより練られないように粉碎することができる。また、充填率Cが30%以上である場合、たとえば充填率Cが40%の場合であっても、充填率Cが100%の状態を基準として充填率の低下幅に応じてスクリュウ13の回転数を低下させれば、含水ゲルへの機械的外力の作用をより確実に回避することができる。

【0078】本発明では、上述したように、含水ゲルの供給量の変化を充填率Cの変化として規定しているが、供給量の規定はこれに限定されるものではなく、他のパラメーターにより供給量を規定できる場合は、そのパラメーターに応じてスクリュウ13の回転数の下げ幅を適宜規定することができる。

【0079】また、含水ゲルの供給量の変化に対応するスクリュウ13の回転数の変化幅も、ある特定の幅に限定されるものではなく、細粒化の条件、たとえば、用いられるスクリュウ式押出機の形状(ケーシング11の容積やスクリュウ13の形状、多孔板17の孔17aの径、用いられる回転刃18の形状など)や、含水ゲルの物性などによって最適の変化幅を規定可能である。それゆえ、上記回転数は用いられるスクリュウ式押出機や含水ゲルに応じて適宜規定することが好ましい。

【0080】なお、含水ゲルの粉碎処理に際しての上記充填率Cや供給量の規定は、逆戻り防止部材20を備えているスクリュウ式押出機のみに限定されるものではなく、他のスクリュウ式押出機による粉碎処理に対しても適応可能である。

【0081】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法では、上記スクリュウ式押出機に含水ゲルを供

給する前に、塊状の含水ゲルを適宜粗粉碎してもよい。これによって、含水ゲルを供給し易くなるとともにケーシング 11 内に充填し易くなる。上記粗粉碎に用いられる粗粉碎手段としては、含水ゲルを練らないように粉碎できるものであれば特に限定されるものではないが、たとえばギロチンカッターなどを挙げることができる。

【0082】上記粗粉碎されて得られる含水ゲルの粗粉碎生成物の大きさは、供給口 14 から供給することができるとともに、スクリュウ 13 で押出口 16 に送ることができる大きさであれば特に限定されるものではないが、一般に、5mm～500mm の範囲内であることが好ましく、10mm～150mm の範囲内であることがより好ましい。5mm 未満であれば、スクリュウ式押出機により粉碎する意味がなくなる。一方、500mm を超えれば、含水ゲルをケーシング 11 内に隙間なく充填することができなくなる（すなわち、充填率 C が低下することになる）ため好ましくない。

【0083】以上のような本発明にかかる細粒化方法により得られる細粒化含水ゲルを乾燥して得られた吸水性樹脂は、優れた吸水性能によって、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パッド、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料（体液吸収物品）；ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材等の各種産業用物品；植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品等、種々の用途に好適に用いられるものとなっている。

【0084】なお、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法は、吸水性樹脂の製造に対してのみに適応されるものではなく、均一かつ練られないように含水ゲルを粉碎する工程が必要な場合に好適に用いられる方法である。

#### 【0085】

【実施例】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法について、以下の実施例および比較例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例および比較例により限定されるものではない。

【0086】以下の実施例および比較例では、吸水性樹脂の製造に、本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法を適用している。まず、以下の実施例および比較例で得られる吸水性樹脂における各種物性および細粒化含水ゲルの状態の測定は、次のようにして行った。なお、以下の実施例および比較例に記載している％は重量％を示す。

【0087】〔吸水倍率〕まず、吸水性樹脂の重量を秤量後、硫酸ナトリウム 0.02％、塩化カリウム 0.200％、塩化マグネシウム 6 水和物 0.050％、塩化カルシウム 2 水和物 0.025％、リン酸 2 水素アンモニウム 0.035％、リン酸水素 2 アンモニウム 0.0

15％、脱イオン水 99.475％からなる人工尿中に、60 分間浸漬した。

【0088】その後、吸水性樹脂を取り出して、遠心分離機によって液切りを行った後に、吸水性樹脂の重量を秤量し、人工尿を吸収する前の重量と比較して吸水倍率を求めた。

【0089】〔可溶分〕100mL のビーカー中に、吸水性樹脂 1g を 0.9％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）25mL に膨潤させ、蓋をして 37℃ で 16 時間放置した。次いで、膨潤したゲルを 97.5mL の脱イオン水中に分散させ、1 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。得られた濾液をコロイド滴定により滴定し、吸水性樹脂の可溶分（％）を算出した。

【0090】〔劣化可溶分〕吸水性樹脂 1g を L-アスコルビン酸 0.005％含有生理食塩水 25mL に膨潤させた他は、可溶分の測定と同様にして劣化可溶分（％）を算出した。

【0091】〔細粒化含水ゲルの平均ゲル粒径〕固形分 α 重量％のサンプル 30g を 20 重量％ NaCl 水溶液 1000g に投入し、スターラーチップを 300rpm で回転させることによって 120 分間攪拌した。攪拌終了後、六種類の篩（目開き 9.5, 2.0, 0.85, 0.6, 0.3, 0.07mm）にサンプル（細粒化含水ゲル）を投入し、さらに 6000g の 20 重量％ NaCl 水溶液を投入して分級した。分級された篩上のサンプルを十分に水切りした後秤量した。

【0092】分級・水切り後のサンプルの重量を W、篩の目開きを r とし、次式（2）に基づいて含水ゲルの粒径分布を対数確率紙にプロットした。

【0093】

$$R(\alpha) = (30/W)^{1/3} \times r \dots (2)$$

プロットの積算ふるい上％R が 50 重量％に相当する粒子径を、細粒化含水ゲルの平均ゲル粒径とした。

【0094】〔実施例 1〕65％中和アクリル酸ナトリウムおよびポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキシドユニット数 8）0.04 モル％

（対アクリル酸ナトリウム）を含むモノマー水溶液を調製した。このときのアクリル酸ナトリウムの濃度は 35 重量％であった。このモノマー水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素濃度を 0.1ppm 以下とした。

【0095】次いで、水溶性アゾ系開始剤（和光純薬工業（株）製：商品番号 V-50）0.02g/モル（対アクリル酸ナトリウムモノマー）、L-アスコルビン酸 0.002g/モル（対アクリル酸ナトリウムモノマー）、過酸化水素 0.001g/モル（対アクリル酸ナトリウムモノマー）を順番に添加し、重合を行った。重合開始温度は 22℃ であり、12 分後、温度は 82℃ に達した。

【0096】重合後、得られた含水ゲルをギロチンカッ

ターにて 25～50 mm 角に粗粉碎した後、図 1 に示すようなスクリュウ式押出機に、ほぼ 100% の充填率となるように投入し、多孔板 17 から押し出し、粉碎した。

【0097】上記スクリュウ式押出機としては、ケーシング 11 の内径 210 mm、長さ 900 mm のものを用いた。また、逆戻り防止部材 20 として、上記ケーシング 11 内の押出口 16 近傍には、4 本のラセン状の帯状突起 20a を設けた。なお、この帯状突起 20a のケーシング 11 内面からの高さは 9 mm とした。

【0098】上記多孔板 17 としては、厚さ 15 mm、孔 17a の径 9.5 mm、開口率 35% のものを用いた（図 2 (a) 参照）。また、上記回転刃 18 としては、図 3 に示すような十文字型のものを用いた。なお、回転刃 18 は、多孔板 17 のスクリュウ 13 側に配置されている（図 1 参照）。上記スクリュウ 13 と帯状突起 20a との隙間は約 3 mm とした。

【0099】上記スクリュウ式押出機を用いて含水ゲルを押し出しながら粉碎して細粒化含水ゲルを得た。粉碎された含水ゲルはガラス状の透明な粒状であった。そのときの細粒化条件を表 1 に示す。粉碎の途中、ケーシング 11 からスクリュウ 13 を抜き出して、該ケーシング 11 内での含水ゲルの様子を観察したところ、多孔板 17 に達する直前の含水ゲルは粉碎されて細かくなっていたが、それ以外はほとんど粉碎されず透明なままであった。得られた細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。

【0100】上記細粒化含水ゲルを 180℃ で 30 分間乾燥した後、さらに粉碎し、本発明における吸水性樹脂 (1) を得た。該吸水性樹脂 (1) の物性を表 2 に示す。

【0101】【実施例 2】実施例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートを 0.08 mol% 用い、孔 17a の径 24 mm の多孔板 17 を用いた（図 2 (b) 参照）以外は同様にして、本発明における吸水性樹脂 (2) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (2) の物性を表 2 に示す。

【0102】【実施例 3】実施例 2 において、スクリュウ 13 の回転数を 35 rpm とし、含水ゲルを 2300 kg/h で供給しながら粉碎した以外は同様にして本発明における吸水性樹脂 (3) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (3) の物性を表 2 に示す。

【0103】【実施例 4】実施例 2 において、粗粉碎した含水ゲルを 2300 kg/h で供給する、すなわち、含水ゲルの充填率を 35% として粉碎を行った以外は同\*

\* 様にして本発明における吸水性樹脂 (4) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (4) の物性を表 2 に示す。

【0104】【実施例 5】実施例 1 において、スクリュウ 13 の回転数を 18 rpm とし、含水ゲルを 1000 kg/h で供給しながら粉碎した以外は同様にして本発明における吸水性樹脂 (5) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (5) の物性を表 2 に示す。

10 【0105】【実施例 6】実施例 1 において、ケーシング 11 内面に、スクリュウ 13 の軸方向に沿って 8 本の筋状突起 22 が設けられたスクリュウ式押出機を用いた以外は同様にして吸水性樹脂 (6) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (6) の物性を表 2 に示す。

【0106】また、粉碎の途中、ケーシング 11 からスクリュウ 13 を抜き出して、該ケーシング 11 内での含水ゲルの様子を観察したところ、多孔板 17 直前のみならず、スクリュウ 13 の途中の含水ゲルにも砕かれたり、表面が白くなったりしているものが観察された。

【0107】【実施例 7】実施例 2 において、実施例 6 で用いたスクリュウ式押出機を用いた以外は同様にして吸水性樹脂 (7) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (7) の物性を表 2 に示す。

【0108】【実施例 8】実施例 2 において、粗粉碎した含水ゲルを 1000 kg/h で供給する、すなわち、含水ゲルの充填率を 15% として粉碎を行った以外は同様にして吸水性樹脂 (8) を得た。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、吸水性樹脂 (8) の物性を表 2 に示す。

【0109】【比較例】実施例 1 において、ケーシング 11 の内面に突起の無い平滑なスクリュウ式押出機を用いた以外は同様にして比較吸水性樹脂を得た。多孔板 17 から押し出された含水ゲルは練られた白いひも状であった。このときの細粒化条件および細粒化含水ゲルの状態を表 1 に示す。また、比較吸水性樹脂の物性を表 2 に示す。

【0110】粉碎の途中、ケーシング 11 からスクリュウ 13 を抜き出して、該ケーシング 11 内での含水ゲルの様子を観察したところ、多孔板 17 の直前およびスクリュウ 13 の途中の含水ゲルも練られて真っ白になっており、一部白い塊状になっていた。

【0111】

【表 1】

	細粒化条件					細粒化含水ゲルの状態	
	多孔板の孔径 (mm)	突起の形状	回転数 (rpm)	充填率 (%)	粉碎量 (kg/h)	平均ゲル粒径 ( $\mu$ m)	10mmメッシュ 不通過物の有無
実施例 1	9.5	ラセン状	105	100	4.500	1,800	無
実施例 2	24	ラセン状	105	100	6.600	1,700	無
実施例 3	24	ラセン状	35	—	2.300	1,700	無
実施例 4	24	ラセン状	105	35	2.300	1,500	無
実施例 5	24	ラセン状	18	—	1.000	1,800	無
実施例 6	9.5	筋状	105	100	1.800	950	有
実施例 7	24	筋状	105	100	2.800	1,100	有
実施例 8	24	ラセン状	105	15	1.000	1,000	無
比較例	9.5	なし	105	100	600	700	有

※充填率は、回転数 105rpm の場合のみ示す

【0112】

【表 2】

		吸水倍率 (倍)	可溶分 (%)	劣化可溶分 (%)
実施例 1	吸水性樹脂 (1)	65	12	20
実施例 2	吸水性樹脂 (2)	48	8	12
実施例 3	吸水性樹脂 (3)	48	8	12
実施例 4	吸水性樹脂 (4)	49	9	13
実施例 5	吸水性樹脂 (5)	48	9	11
実施例 6	吸水性樹脂 (6)	63	15	28
実施例 7	吸水性樹脂 (7)	49	11	22
実施例 8	吸水性樹脂 (8)	49	12	24
比較例	比較吸水性樹脂	60	20	38

【0113】上記のように、本発明にかかる細粒化方法を用いた実施例 1 ないし 5 では、逆戻り防止部材 20 (帯状突起 20a) を備えているスクリュウ式押出機を用いて粉碎処理を行っているため、細粒化含水ゲルの粒度分布が非常にシャープになるとともに、平均ゲル粒径も大きくなり、乾燥を良好に行うことができる細粒化含水ゲルが得られたことが確認された。

【0114】特に、実施例 1 および 2 のように、本発明にかかる細粒化方法では、多孔板 17 の孔 17a の径の大きさに関わらず、含水ゲルを良好に細粒化することができることが確認された。また、実施例 3 および 5 のように、含水ゲルの供給量が少なくても、スクリュウ 13 の回転数を減少させれば、良好な細粒化が可能であることが確認された。さらに、実施例 4 のように、充填率 C が 30% 以上であれば良好な細粒化が可能であることも

確認された。

【0115】加えて、上記実施例 1 ないし 5 で得られた吸水性樹脂 (1) ないし (5) は、可溶分や劣化可溶分が少なく、非常に良好な物性を示す高品質のものであることが確認された。

【0116】また、実施例 6 ないし 8 で得られた吸水性樹脂 (6) ないし (8) では、逆戻り防止部材 20 として特に好ましい構成である帯状突起 20a を用いていないため、吸水性樹脂 (1) ないし (5) に比べて若干の品質低下が見られるものの、良好な物性を示すことが確認された。

【0117】これに対して、比較例では、逆戻り防止部材 20 を備えていないスクリュウ式押出機を用いて粉碎処理を行ったため、細粒化含水ゲルの粒度分布が広くなり、また、平均ゲル粒径も小さくなることが確認され

た。さらに、得られた含水ゲルは練られた白いひも状のものであった。また、上記比較例で得られた比較吸水性樹脂は可溶分や劣化可溶分が多くなり、吸水性樹脂としての品質が低いものであることも確認された。

#### 【0118】

【発明の効果】本発明にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法は、以上のように、含水ゲル状架橋重合体が供給口側へ逆戻りすることを防止する逆戻り防止部材を少なくとも押出口近傍に備えているスクリュウ式押出機を用いて含水ゲル状架橋重合体を粉砕する方法である。このとき、上記逆戻り防止部材は、ラセン状または同心円状に形成されている帯状突起であることが好ましい。

【0119】上記方法によれば、含水ゲルに対して機械的外力が加えられて練られることが回避されるとともに均一な粉砕が可能となるので、含水ゲルの物性を低下させることなく容易に細粒化することができる。また、含水ゲルの細粒化の処理量を大幅に向上させることができる。

【0120】また、上記スクリュウ式押出機による粉砕処理においては、前述した式(1)により定義される充填率Cが30%~100%の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、含水ゲルに機械的外力が加わることがより確実に抑制される。さらに、上記充填率Cが30%未満であるような場合であっても、供給された含水ゲルの供給量に応じて、スクリュウの回転数を変化させれば、含水ゲルに機械的外力が加わることを確実に抑制することができる。

\*

#### \*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態にかかる含水ゲル状架橋重合体の細粒化方法に用いられるスクリュウ式押出機の構成を示す説明図である。

【図2】(a)・(b)は、図1に示すスクリュウ式押出機が有する多孔板の構成の一例を示す斜視図である。

【図3】図1に示すスクリュウ式押出機が有する回転刃の構成の一例を示す斜視図である。

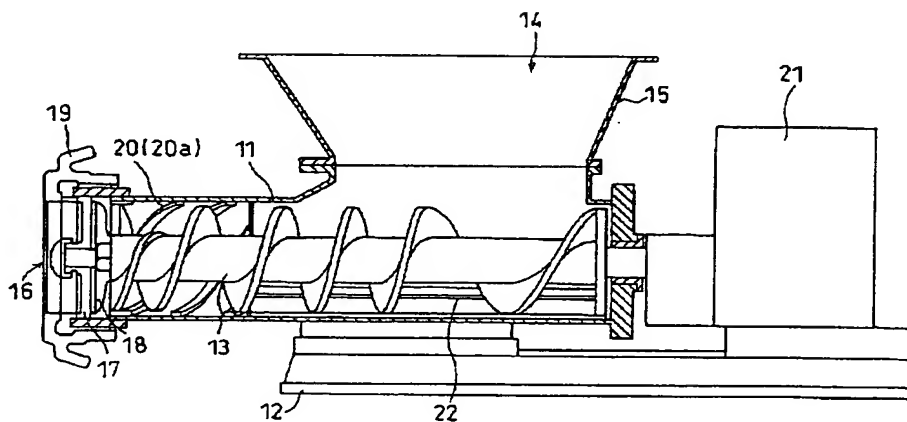
【図4】図1に示すスクリュウ式押出機に備えられている逆戻り防止部材としての帯状突起の構成の一例を示す説明図である。

【図5】図1に示すスクリュウ式押出機に備えられている逆戻り防止部材としての帯状突起の構成の他の例を示す説明図である。

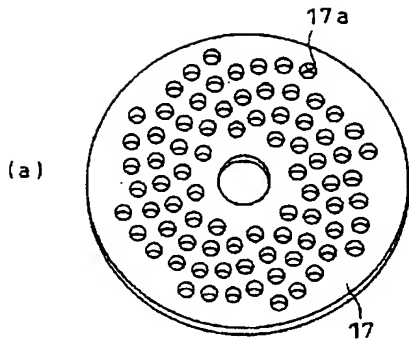
#### 【符号の説明】

11	ケーシング
13	スクリュウ
14	供給口
16	押出口
17	多孔板
17a	孔
18	回転刃
20	逆戻り防止部材
20a	帯状突起(逆戻り防止部材)
20b	帯状突起(逆戻り防止部材)
22	筋状突起

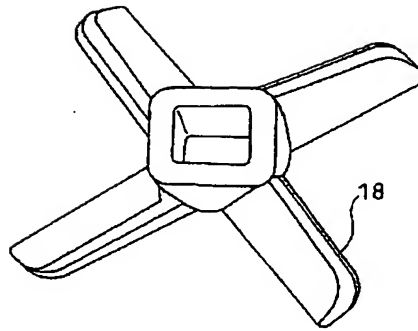
【図1】



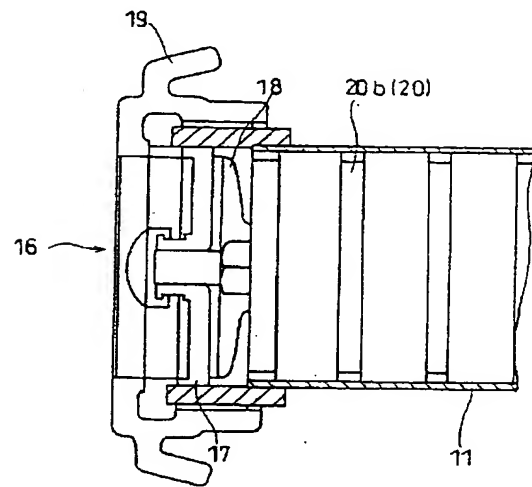
【図 2】



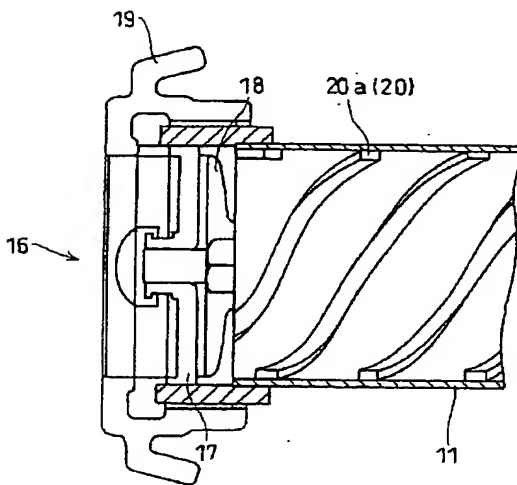
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 浩司  
 兵庫県姫路市網干区興浜宇西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内  
 (72)発明者 初田 卓己  
 兵庫県姫路市網干区興浜宇西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 4F070 AB13 AC12 AE28 DA42 DA43  
 DA50 DB01 DB08 DC07 DC16  
 GA10 GB03 GB06  
 4F201 AC04 AE05 AH63 AR08 BA02  
 BC01 BC12 BC17 BC33 BD10  
 BL05 BM01 BN31

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**